

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-68139

⑬ Int.Cl.⁴B 01 J 27/13
B 01 D 53/36
B 01 J 27/198
27/24

識別記号

104

府内整理番号

7059-4G
Z-8516-4D
7059-4G
7059-4G

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月8日

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 一酸化炭素酸化触媒

⑯ 特願 昭59-188777

⑰ 出願 昭59(1984)9月11日

⑯ 発明者 杉森 健一郎	豊橋市明海町1番地 トピー工業株式会社豊橋製作所内
⑯ 発明者 山本 勝	豊橋市明海町1番地 トピー工業株式会社豊橋製作所内
⑯ 発明者 堀井 郁男	豊橋市明海町1番地 トピー工業株式会社豊橋製作所内
⑯ 発明者 松下 肇	横浜市緑区梅が丘6番地2 日本専売公社中央研究所内
⑯ 発明者 石黒 繁夫	横浜市緑区梅が丘6番地2 日本専売公社中央研究所内
⑯ 発明者 市瀬 宏	横浜市緑区梅が丘6番地2 日本専売公社中央研究所内
⑯ 発明者 水崎 茂暢	横浜市緑区梅が丘6番地2 日本専売公社中央研究所内
⑯ 出願人 トピー工業株式会社	東京都千代田区四番町5番地9
⑯ 出願人 日本たばこ産業株式会社	東京都港区虎ノ門2丁目2番1号
⑯ 代理人 弁理士 滝野 秀雄	

明細書

1. 発明の名称

一酸化炭素酸化触媒

2. 特許請求の範囲

多孔質担体にパラジウム塩と銅塩からなる主触媒成分およびバナジウム化合物もしくはバナジウム化合物とリン化合物の両者からなる助触媒成分を担持させたことを特徴とする一酸化炭素酸化触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一酸化炭素を含有する空气中から一酸化炭素を酸化除去するための一酸化炭素酸化触媒に関する。

(産業上の利用分野)

一般に、炭素や含炭素化合物の不完全燃焼によって発生する一酸化炭素(以下単にCOともいう)は、血液中のヘモグロビンと強固に結合してCOヘモグロビンを形成し、血液の酸素吸収および運搬の役割を著しく阻害するため、頭痛、めまいなどの急性中毒症状を引き起こし、甚だしい場合に

は死に至らしめる。又、COを高濃度に含有する空気に長期的に暴露された場合には慢性心臓疾患を惹起するといわれている。

CO酸化触媒は、空気中の有害なCOを無害な炭素ガス(CO₂)に酸化する目的で、空気清浄器、ガスマスクの吸収缶、たばこフィルターなどに使用されているが、高濃度のCOを含有する空气中から効率よくCOを酸化除去し、又、長時間の使用にも耐えうるCO酸化触媒の開発が切望されている。

(従来の技術)

従来、自然環境下、すなわち、常温、常圧、常湿下で使用できるCO酸化触媒として数多くの提案がなされている。それらを大別すると以下のようである。

- (1) 金属酸化物触媒
- (2) 贵金属担持触媒
- (3) レドックス触媒

(1)についての代表的な触媒としては、二酸化マングンと酸化銅を主成分とした、いわゆるホブカ

特開昭61- 68139(2)

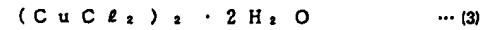
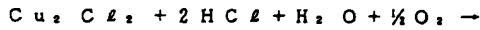
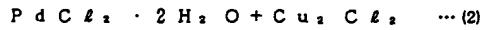
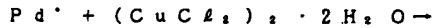
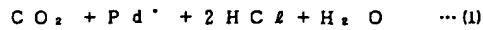
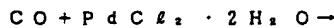
リット触媒が知られている(特開昭51-72988号、特開昭53-96399号)。しかし、このホブカリット触媒は空気中の水分によって失活が著しく速く、自然環境下で使用する場合は強力な乾燥剤との併用が必要である。

(2)については、パラジウムや白金などの貴金属を担持した触媒が知られている(特開昭55-73344号、同53-149192号、同55-137039号)が、これらに開示された触媒はいずれも2000ppm以下の比較的低濃度のCOを含む空気に対しては有効であるが、CO濃度が1%以上の比較的高濃度の空気中からのCO除去効果は低く、短時間で失活する欠点がある。

又、(3)についての典型的な触媒は、塩化パラジウムと塩化第二銅からなるレドックス対を形成した触媒で、いわゆるワッカーモデル触媒として周知である。この触媒はエチレンからアセトアルデヒドを合成する目的で開発されたものであるが、COの酸化に対しても高活性な触媒として機能する。

この触媒をCOの酸化に用いた場合、以下の反

応式に示される機構が提示されている(J. Air Pollution Control Assoc. 28, 253 (1978))。



… (4)

しかし、この触媒は多孔質担体に担持し、CO酸化触媒として長時間使用する場合、COの酸化熱により触媒の温度が上昇して、(1)式の反応過程で生じた塩化水素(HCl)が系外に揮散して徐々にレドックスサイクルのバランスがくずれ、結果的にCO酸化率が減少するという問題点が生ずる。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明はかかる問題点に着目してなされたもので、自然環境下において長時間の使用によっても

活性が低下することのないCO酸化触媒を提供することを目的とする。

本発明者らは従来の塩化パラジウムと塩化第二銅から成るレドックス触媒の高酸化活性を長時間にわたり持続させる方法について継続研究を行なった結果、助触媒成分としてバナジウム化合物もしくはバナジウム化合物とリン化合物の両者を含有させることにより、レドックス触媒の活性の低下を防止しうることを見出し、本発明をなすに至った。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明は多孔質担体にパラジウム塩と銅塩からなる主触媒成分およびバナジウム化合物もしくはバナジウム化合物とリン化合物の両者からなる助触媒成分を担持させたCO酸化触媒である。

本発明において、レドックス触媒に添加されるバナジウム化合物としては、メタバナジン酸アンモニウム(NH₄VO₃)、バナジン酸ナトリウム(NaVO₃)、酸化バナジウム(V₂O₅)

などが挙げられ、又リン化合物としてはリン酸(H₃PO₄)、5酸化リン(P₂O₅)、リン酸アンモニウム((NH₄)₂PO₄)等が挙げられる。

次に、レドックス触媒を構成するパラジウム塩としては塩化パラジウム(PdCl₂)が好ましいが、硫酸パラジウム(PdSO₄)や硝酸パラジウム(Pd(NO₃)₂)などの併用を制限するものではない。更に、銅塩としては塩化第二銅(CuCl₂)の使用が望ましいが、塩化第一銅(Cu₂Cl₂)、硫酸銅(CuSO₄)、硝酸銅(Cu(NO₃)₂)等の銅塩を使用することもできる。

又、本発明の触媒成分の担体としては、アーラルミナ、活性炭、シリカアルミナ、ゼオライトなどを用いることができるが、多孔質で触媒担体としての機能を有する物質であればその種類に特に制限はなく、ハニカム状に形成した担体や海綿状セラミック体も用いることができる。

本発明の触媒成分の担体に対する担持量は、パ

BEST AVAILABLE COPY

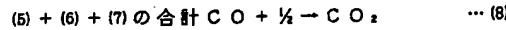
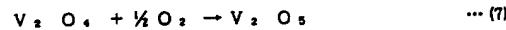
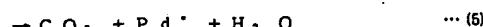
特開昭61- 68139(3)

ラジウム塩については $0.01 \sim 0.2 \text{ mol/g}$ の範囲が良い。又、銅塩は $0.1 \sim 2.0 \text{ mol/g}$ の範囲が良く、好ましくは $0.4 \sim 1.0 \text{ mol/g}$ である。更に、バナジウム化合物は担体に対してバナジウム換算で $0.1 \sim 3.0$ 重量%、好ましくは $0.5 \sim 1.5$ 重量%である。又、リン化合物はリン換算で $0.1 \sim 1.0$ 重量%でよい。

担体への触媒成分の担持方法としては、パラジウム塩、銅塩およびバナジウム化合物の3者もしくは更にリン化合物を加えた水溶液中に担体を浸漬した後、加熱して溶液を濃縮し、水分を蒸発させて担体上に触媒成分を析出させる方法が適している。又、バナジウム化合物もしくはバナジウム化合物とリン化合物の两者を予め担体に担持し、 100°C 以上の温度で熱処理した後、バナジウム塩と銅塩を上記の方法で担持させても良い。

(作 用)

本発明において添加されるバナジウム化合物の作用機構としては以下の反応式により説明される。



すなわち、COの酸化熱により触媒の温度が上昇し、塩化パラジウムの一部は熱分解して塩化水素 (HCl) が揮散することにより水素化パラジウム (Pd(OH)_2) に変化するが、この水素化パラジウムが酸化バナジウム (V_2O_5) とレドックス対を形成し、反応式(5)～(7)に従って CO の酸化が進行する。

換言すれば、塩化水素の揮散により低下した塩化パラジウム-塩化銅のレドックス対の機能が、新たに生じた水素化パラジウムと酸化バナジウムのレドックス対の機能により補填された形となり、CO酸化活性の持続性が維持されるものと理解される。この酸化バナジウムに加え、リン化合物を添加すると上記の機能が更に助長される。

(実施例)

次に実施例を掲げて本発明を具体的に説明する。

(1)触媒試料の調整

調製例 1

パラジウム換算で 7 g、銅換算で 4.4 g、バナジウム換算で 5 g を夫々含有する水溶液 1.300 m² を塩化パラジウム、塩化第二銅およびメタバナジン酸アンモニウムを用いて調整し、この水溶液に 8～14 メッシュの粒度の $\text{Ti-Al}_2\text{O}_5$ を 5 時間浸漬した。その後、 120°C の通風乾燥器内で時々攪き混ぜながら水分を蒸発させた。乾燥開始 1.2 時間後に触媒を乾燥器から取り出し、本発明の触媒 (A) を得た。

調製例 2

バナジウムイオン (V^{5+}) を 5 g 含有する水溶液 1.3 L をメタバナジン酸アンモニウムを用いて調整し、これに 8～14 メッシュの粒度の $\text{Ti-Al}_2\text{O}_5$ を 4 時間浸漬した。次いで 130°C の通風乾燥器に入れ、1.2 時間時々攪き混ぜながら水分を蒸発させた。その後 500 ℃ で更に 2 時間熱処理を行ない、 V_2O_5 搅持 $\text{Ti-Al}_2\text{O}_5$ を

得た。この担体に塩化パラジウムと塩化第二銅を調整例 1 と同じ方法で同量担持させ、本発明の触媒 (B) を得た。

調製例 3

表面に $\text{Ti-Al}_2\text{O}_5$ の層が形成されたコーディエライト質のハニカム体 (径 5.0 mm、高さ 8.1.5 mm、セル数 112 セル/inch²) を 0.1 mol/L 浓度の NH_4VO_3 水溶液 5.00 m² に 3 時間浸漬した後、 120°C で乾燥した。この浸漬、乾燥操作を 3 回繰り返した後、更に 500°C で 2 時間熱処理を行ない V_2O_5 搅持ハニカム体を得た。このハニカム体を更に塩化パラジウム 0.1 mol と塩化第二銅 1.0 mol を含む水溶液 5.00 m² に浸漬した。3 時間後にこれを引き上げ、 150°C で乾燥し、本発明の触媒 (C) を得た。

調製例 4

バナジウムイオン (V^{5+}) を 5 g、リンイオン (P^{5+}) を 3 g 含有する水溶液 1.3 L をメタバナジン酸アンモニウムとリン酸を用いて調製し、これに 8～14 メッシュの粒度の $\text{Ti-Al}_2\text{O}_5$ を

BEST AVAILABLE COPY

特開昭 61- 68139 (4)

を4時間浸漬した。次いで調製例2と同様の方法で熱処理を行ない、 V_2O_5 と P_2O_5 担持 γ -アルミナを得た。この担体に塩化パラジウムと塩化第二銅を調製例1と同じ方法で同量担持させ、本発明の触媒(D)を得た。

調製例5

メタバナジン酸アンモニウム(NH_4VO_3)を用いないこと以外は調製例1と同様の方法で触媒(E)を得、これを対照とした。

(2) CO酸化活性測定試験

(1)で調製した本発明の触媒(A), (B), (C), (D)および対照としての触媒(E)を用いてそのCO酸化活性を測定した。測定方法は各触媒160m²を内径5.0mmのガラス管に充填し、この触媒層に1.0容積%のCOを含んだ相対湿度95%、温度25℃の空気を3.2l/分の流量で流し、出口におけるCO濃度を非分散型赤外分光光度計を用いて測定した。測定結果を第1図に示した。

第1図に見られるように、バナジウムを含まな

い触媒(E)に比し、本発明の触媒(A), (B), (C)および(D)はいずれも長時間の使用によってもCO酸化活性の低下は認められなかった。

(発明の効果)

以上詳細に述べたように、パラジウム塩と銅塩とからなるレドックス触媒にバナジウム化合物もしくはバナジウム化合物とリン化合物の両者を含有させた本発明のCO酸化触媒は、COに対する酸化活性が高いのみならず、そのCO酸化活性の持続性が著しく優れている。

4. 図面の簡単な説明

第1図はCO酸化触媒のCO酸化活性の経時変化を示すグラフである。

特許出願人 トビ一工業株式会社

同 日本専売公社

代理人 清野秀雄

第1図

